

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

27.03.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 3月28日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-090614

[ST.10/C]:

[JP 2002-090614]

出 願 人

Applicant(s):

三菱製紙株式会社

REC'D 23 MAY 2003

WIPO

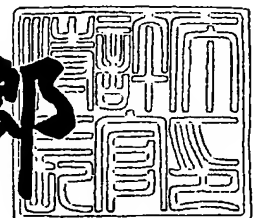
PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月 9日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



Best Available Copy

出証番号 出証特2003-3033336

【書類名】 特許願

【整理番号】 02P2920-01

【提出日】 平成14年 3月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41M 5/26

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱製紙株式会社
 内

 【氏名】 高木 克吉

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱製紙株式会社
 内

 【氏名】 中山 晶

【特許出願人】

 【識別番号】 000005980

 【氏名又は名称】 三菱製紙株式会社

 【代表者】 恩田 怡彦

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 005289

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 感熱記録材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、熱により発色する感熱記録層、保護層を順次設けた感熱記録材料において、該保護層表面のブリストー法（J. T A P P I 紙パルプ試験方法 N O . 5 1 - 8 7）による接触時間 1 5 0 m s における水の転移量が $3 \text{ ml} / \text{m}^2$ 以上であり、かつ該保護層表面と水との接触角が 6 0 度以上であることを特徴とする感熱記録材料。

【請求項 2】 該保護層表面の触針式 3 次元表面粗さ計を用いて測定されるカットオフ値 0 . 8 m m での塗工方向の中心面平均粗さ（S R a）が 0 . 6 μ m 以上であることを特徴とする請求項 1 記載の感熱記録材料。

【請求項 3】 該保護層中に J I S - K - 5 1 0 1 によって測定した吸油量が 2 0 0 m l / 1 0 0 g 以上の顔料成分を含有することを特徴とする請求項 1 または請求項 2 記載の感熱記録材料。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は感熱記録材料に関し、さらに詳しくはオフセット印刷適性が優れた保護層を有する感熱記録材料に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

感熱記録材料は、一般に支持体上に電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体、ならびに電子受容性化合物である顕色剤とを主成分とする感熱記録層を設けたものであり、熱ヘッド、熱ペン、レーザー光などで加熱することにより、染料前駆体と顕色剤とが瞬時反応し記録画像が得られるもので、特公昭 4 3 - 4 1 6 0 号公報、同 4 5 - 1 4 0 3 9 号公報などに開示されている。このような感熱記録材料は、比較的簡単な装置で記録が得られ、保守が容易なこと、騒音の発生がないことなどの利点があり、計測記録計、ファクシミリ、プリンター、コンピューターの端末機、ラベル、乗車券の自動販売機など広範囲の分野に利用されて

いる。

【0003】

特に近年は、各種レシート、金融機関のCD／ATMの利用明細書、ハンディターミナルによって発行されるガス、水道、電気料金等の領収書など、財務関係の記録用紙にも感熱記録材料が用いられるようになってきている。これらに用いられる感熱記録材料には、感熱プリンターの感熱ヘッドに堆積するカス堆積量が少なく、その結果感熱ヘッドの清掃など保守点検を行わなくても長距離印字に於いて印字障害を生ずることがないことや、外部からの圧力、スクラッチ等により発色汚れが生じないこと（耐擦れかぶり性）が要求されていた。これらのカス堆積や耐擦れかぶり性を改善する目的から、感熱記録層上に保護層を形成する方法が一般によく知られている。

【0004】

一方、前述の財務関係の記録用紙に用いられる感熱記録材料においては、オフセット印刷を施す必要が多いため、オフセット印刷適性に優れた感熱記録材料の要望が高まっている。しかしながら、上述の保護層を形成した場合、そのほとんどが樹脂で構成されるため、耐ピッキング性は有するものの、インキ着肉性や適度な吸水性に劣り、オフセット印刷に不適であるとされていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、感熱記録材料において、オフセット印刷適性に優れる保護層を備えた感熱記録材料を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明の感熱記録材料は、支持体上に熱により発色する感熱記録層、保護層を順次設けた感熱記録材料において、該保護層表面のブリストー法（J. T A P P I 紙パルプ試験方法NO. 51-87）による接触時間150msにおける水の転移量が 3 ml/m^2 以上であり、かつ該保護層表面と水との接触角が60度以上であることを特徴とする。

【0007】

また本発明の感熱記録材料は、該保護層表面の触針式 3 次元表面粗さ計を用いて測定されるカットオフ値 0.8 mm での塗工方向の中心面平均粗さ (S R a) が、 $0.6\text{ }\mu\text{ m}$ 以上であることを特徴とする。

【0008】

また、本発明の感熱記録材料は、該保護層中に J I S - K - 5 1 0 1 によって測定した吸油量が $200\text{ ml} / 100\text{ g}$ 以上の顔料成分を含有することを特徴とする。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明の感熱記録材料は、支持体上に熱により発色する感熱記録層、保護層を順次設けられたものであり、該保護層表面のブリストー法 (J. T A P P I 紙パルプ試験方法 N O. 5 1 - 8 7) による接触時間 150 ms における水の転移量が $3\text{ ml} / \text{m}^2$ 以上であり、かつ該保護層表面と水との接触角が 60 度以上とするものである。

【0010】

紙などに対する水の浸透性を評価する方法としては、本発明に於けるブリストー法 (J. T A P P I 紙パルプ試験方法 N O. 5 1 - 8 7) の他に、従来よりステキヒトサイズ度試験、コブサイズ度試験が用いられている。ブリストー法 (J. T A P P I 紙パルプ試験方法 N O. 5 1 - 8 7) は、これらのステキヒトサイズ度試験やコブサイズ度試験に比べ、1 秒以下の瞬間的な塗層表面の吸水特性を正確に捉えることが可能であり、実際にオフセット印刷時の湿し水の浸透挙動を知る上で有効な指標となり得る。

【0011】

ブリストー法 (J. T A P P I 紙パルプ試験方法 N O. 5 1 - 8 7) による接触時間 150 ms における水の転移量が $3\text{ ml} / \text{m}^2$ 未満である保護層を有する場合、オフセット印刷時において、湿し水の浸透による塗層強度の脆弱化は避けられるものの、保護層表面に残った湿し水によりインキ着肉が悪化する場合がある。

【0012】

また本発明における接触角とは、23℃、50%RH雰囲気下で蒸留水滴を保護層表面に滴下して1秒後に測定した接触角(°)をいう。本発明に於ける接触角測定は、上述のブリストー法で捉えられる1秒以下の瞬間的な塗層表面の吸水特性の他に、保護層表面の水に対する濡れ性を正確に捉えることが可能であり、実際にオフセット印刷時の湿し水が保護層表面に転移した際の挙動について知る上で有効な指標となり得る。なお、本発明における接触角測定には、例えば協和界面科学製FACE自動接触角計CA-Z型を用いることができる。

【0013】

保護層表面と滴下した蒸留水の接触角が60°未満である場合、オフセット印刷時において、インキと水との置換が阻害され、インキ付きが悪化して画像部の濃度ムラや濃度低下が発生しやすくなる場合がある。

【0014】

また、該保護層表面の触針式3次元表面粗さ計を用いて測定されるカットオフ値0.8mmでの塗工方向の中心面平均粗さ(SRa)を0.5μm以上とすることによって、インキ吸収性がより良好となる。

【0015】

本明細書で言う触針式3次元表面粗さ計を用いて測定されるカットオフ値0.8mmでの中心面平均粗さ(SRa)とは、数式1で規定されるものである。

【0016】

【数1】

$$SRa = \frac{1}{S} \int_0^{x1} \int_0^{y1} |f(x,y)| dx dy$$

【0017】

数式1においてWxは試料面域のX軸方向(塗工方向)の長さを表し、Wyは試料面域のY軸方向(塗工方向と垂直な方向)の長さを表し、Saは試料面域の面積を表す。

【0018】

具体的には、触針式3次元表面粗さ計として、小坂研究所(株)製SE-3AK型機およびSPA-11型機を用い、カットオフ値0.8mm、Wx=20mm

m、 $W_y = 8 \text{ mm}$ 、従って $S_a = 160 \text{ mm}^2$ の条件で求めることができる。なお、X軸方向のデータ処理としてはサンプリングを500点行い、Y軸方向の走査としては、17線以上行う。

【0019】

本発明におけるブリストー法による吸水特性と接触角特性、および中心面平均粗さ (S Ra) は、保護層を構成する材料の種類や配合比、さらには塗工方法などにより調整が可能である。

【0020】

また、該保護層中に J I S - K - 5101 によって測定した吸油量が $200 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ 以上の顔料成分を含有することによって、表面の吸水特性とインキ着きのバランスを有する感熱記録材料を得ることができる。

【0021】

保護層に用いられる水溶性樹脂または水分散性樹脂は、従来公知の水溶性樹脂または水分散性樹脂から適宜選択される。即ち、水溶性樹脂としては、例えば、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、デンプンまたはその誘導体、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどのセルロース誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、アクリルアミド／アクリル酸エステル共重合体、アクリルアミド／アクリル酸エステル／メタクリル酸三元共重合体、ポリアクリル酸のアルカリ塩、ポリマレイン酸のアルカリ塩、スチレン／無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、エチレン／無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、イソブチレン／無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、アルギン酸ソーダ、ゼラチン、カゼイン、キトサンの酸中和物などを用いることができるが、これらに限定されるものではない。

【0022】

水分散性樹脂としては、例えば、スチレン／ブタジエン共重合体、アクリロニトリル／ブタジエン共重合体、アクリル酸メチル／ブタジエン共重合体、アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン三元共重合体、ポリ酢酸ビニル、酢酸ビニル／アクリル酸エステル共重合体、エチレン／酢酸ビニル共重合体、ポリアクリル酸エステル、スチレン／アクリル酸エステル共重合体、ポリウレタンなどを用い

ることができるが、これらに限定されるものではない。また、これらの水溶性樹脂または水分散性樹脂は、単独、もしくは2種以上混合して用いることができる。

【0023】

保護層に用いられる顔料として、ケイソウ土、タルク、カオリン、焼成カオリン、重質炭酸カルシウム、沈降炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、二酸化チタン、硫酸バリウム、硫酸亜鉛、非晶質シリカ、非晶質ケイ酸カルシウム、コロイダルシリカなどの無機顔料、メラミン樹脂フィラー、尿素-ホルマリン樹脂フィラー、ポリエチレンパウダー、ナイロンパウダーなどの有機顔料が挙げられるが、これに制限されるものではない。なお、顔料は単独、もしくは2種以上混合して用いることができる。保護層に用いる顔料の平均粒径は、 $2.0\mu\text{m}$ 以下が画像濃度を高めるため好ましい。

【0024】

その他の添加物としては、ヘッド摩耗防止、スティッキング防止などの目的でステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなどの高級脂肪酸金属塩、パラフィン、酸化パラフィン、ポリエチレン、酸化ポリエチレン、ステアリン酸アミド、カスタードワックスなどのワックス類を、また、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウムなどの分散剤、さらに界面活性剤、蛍光染料などを用いることもできる。

【0025】

保護層の塗工量は、 $0.2\sim 10\text{g}/\text{m}^2$ 、好ましくは $0.5\sim 5\text{g}/\text{m}^2$ の範囲であり、必要に応じて、2層以上の多層構造にすることもできる。塗工量が $0.2\text{g}/\text{m}^2$ である場合には、すれかぶりと呼ばれるひっかき、擦れなどの摩擦熱による地肌の発色が起こりやすくなる。逆に $10\text{g}/\text{m}^2$ を超える場合には、熱応答性が低下する。

【0026】

本発明の感熱記録材料は、一般に支持体上に電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体と電子受容性化合物を主成分とし、これらをバインダーなどに分散した後、支持体上に塗布して感熱記録層を設け、熱ヘッド、熱ペン、レーザー光

などで加熱することにより、染料前駆体と電子受容性化合物が瞬時反応し記録画像が得られるものである。上記感熱記録層には顔料、増感剤、バインダー、酸化防止剤、ならびにステッキング防止剤などが必要に応じて添加される。

【0027】

本発明の感熱記録材料を構成する感熱記録層に用いられる染料前駆体としては、一般に感圧記録材料、または感熱記録材料に用いられているものに代表されるが、これらに制限されることはない。

【0028】

具体的な例を挙げれば、次のとおりである。

(1) トリアリールメタン系化合物：3, 3-ビス (p-ジメチルアミノフェニル) - 6-ジメチルアミノフタリド (クリスタルバイオレットラクトン)、3, 3-ビス (p-ジメチルアミノフェニル) フタリド、3- (p-ジメチルアミノフェニル) - 3- (1, 2-ジメチルインドール-3-イル) フタリド、3- (p-ジメチルアミノフェニル) - 3- (2-メチルインドール-3-イル) フタリド、3- (p-ジメチルアミノフェニル) - 3- (2-フェニルインドール-3-イル) フタリド、3, 3-ビス (1, 2-ジメチルインドール-3-イル) - 5-ジメチルアミノフタリド、3, 3-ビス (1, 2-ジメチルインドール-3-イル) - 6-ジメチルアミノフタリド、3, 3-ビス (9-エチルカルバゾール-3-イル) - 5-ジメチルアミノフタリド、3, 3-ビス (2-フェニルインドール-3-イル) - 5-ジメチルアミノフタリド、3-p-ジメチルアミノフェニル-3- (1-メチルピロール-2-イル) - 6-ジメチルアミノフタリドなど、

【0029】

(2) ジフェニルメタン系化合物：4, 4'-ビス (ジメチルアミノフェニル) ベンズヒドリルベンジルエーテル、N-クロロフェニルロイコオーラミン、N-2, 4, 5-トリクロロフェニルロイコオーラミンなど、

【0030】

(3) キサンテン系化合物：ローダミンBアニリノラクタム、ローダミンB-p-クロロアニリノラクタム、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフル

オラン、3-ジエチルアミノ-7-オクチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-フェニルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-メチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(3,4-ジクロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(2-クロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジペンチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-トリル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-トリル)アミノ-6-メチル-7-フェネチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(4-ニトロアニリノ)フルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-プロピル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-イソアミル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-シクロヘキシル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-テトラヒドロフラン-2-イル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオランなど、

【0031】

(4) チアジン系化合物：ベンゾイルロイコメチレンブルー、p-ニトロベンゾイルロイコメチレンブルーなど、

【0032】

(5) スピロ系化合物：3-メチルスピロジナフトピラン、3-エチルスピロジナフトピラン、3,3'-ジクロロスピロジナフトピラン、3-ベンジルスピロジナフトピラン、3-メチルナフト-(3-メトキシベンゾ)スピロピラン、3-プロピルスピロベンゾピランなどを挙げることができるが、これに限定されるものではなく、また必要に応じて単独、もしくは2種以上混合して使用することができる。

【0033】

本発明の感熱記録材料を構成する感熱記録層に用いられる電子受容性化合物としては、一般に感圧記録材料、または感熱記録材料に用いられる酸性物質に代表

されるが、これらに限定されることはない。たとえば、粘土物質、フェノール誘導体、芳香族カルボン酸誘導体、N, N' -ジアリルチオ尿素誘導体、N-スルホニル尿素などの尿素誘導体、またはそれらの金属塩などが使用される。

【0034】

このような化合物の具体例を挙げれば、活性白土、ゼオライト、ベントナイトなどの粘土物質、4-フェニルフェノール、4-tert-ブチルフェノール、4-ヒドロキシアセトフェノン、2, 2'-ジヒドロキシジフェニル、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-エチレンビス(2-メチルフェノール)、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3-エチルヘキサン、2, 2-ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルプロパン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-シクロヘキシリデンビス(2-イソプロピルフェノール)、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-メチルジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-n-プロポキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-ベンジルオキシジフェニルスルホン、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、2, 4-ビス(フェニルスルホニル)フェノール、ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、4, 4'-チオビス(2-tert-ブチル-5-メチルフェノール)、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)ジエチルエーテル、1, 7-ジ(4-ヒドロキシフェニルチオ)-3, 5-ジオキサヘプタン、4-ヒドロキシフタル酸ジメチル、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸エステル類、没食子酸アルキルエステル類、サリチルアニリド、5-クロロサリチル

アニリド、ノボラック型フェノール樹脂、変性テルペンフェノール樹脂などのフェノール性化合物、4-ヒドロキシ安息香酸エチル、4-ヒドロキシ安息香酸プロピル、4-ヒドロキシ安息香酸ブチル、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、4-ヒドロキシ安息香酸クロロベンジルなどのヒドロキシ安息香酸エステル、安息香酸、サリチル酸、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸、3-イソプロピルサリチル酸、3-シクロヘキシルサリチル酸、5-シクロヘキシルサリチル酸、3,5-ジ-*t*-ブチルサリチル酸、3,5-ジ-*t*-ノニルサリチル酸、3,5-ジドデシルサリチル酸、3-メチル-5-*t*-ドデシルサリチル酸、3,5-ビス(α , α -ジメチルベンジル)サリチル酸、3-メチル-5-(α -メチルベンジル)サリチル酸、4-*n*-オクチルオキシカルボニルアミノサリチル酸、4-{2-(4-メトキシフェノキシ)エトキシ}サリチル酸、酒石酸、ショウ酸、ホウ酸、クエン酸、アテアリン酸などの有機酸、或いはこれらの亜鉛、ニッケル、アルミニウム、カルシウムなどの金属塩、ビス{4-(4-メチルフェニル)スルホニルアミノカルボニルアミノフェニル}メタンなど尿素誘導体、チオ尿素誘導体など公知の化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではなく、また必要に応じて単独、もしくは2種以上混合して使用することができる。

【0035】

本発明の感熱記録材料を構成する感熱記録層に含まれる種々の発色成分は、分散媒中に分散された分散液として支持体上に塗布、乾燥される。その分散液は、発色成分を構成する化合物を乾式粉碎して分散媒中に分散する方法、または発色成分を構成する化合物を分散媒に混入し湿式粉碎する方法などにより得られる。

【0036】

該分散液中の発色成分を構成する化合物の粒径は、通常7 μm 以下であり、0.05~5 μm が好ましく、特に0.1~2 μm の範囲が好ましい。平均粒子径が7 μm を超える場合には、光散乱が起こりやすく、感熱記録層の透明度が損なわれると共に、発色画像を得るためのエネルギーがより多く必要となる。

【0037】

本発明の感熱記録材料を構成する感熱記録層は、その熱応答性を向上させるた

めに熱可融性化合物を含有させることもできる。この場合、60℃～180℃の融点を有するものが好ましく、特に、80℃～140℃の融点を持つものがより好ましい。

【0038】

このような化合物の具体例を挙げると、ステアリン酸アミド、N-ヒドロキシメチルステアリン酸アミド、N-ステアリルステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、パルミチン酸アミド、メチレンビス水添牛脂脂肪酸アミド、リシノール酸アミドなどの脂肪酸アミド類、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ポリエチレンワックス、カルナバワックスなどの合成、および天然ワックス類、N-ステアリル尿素などの脂肪族尿素化合物、2-ベンジルオキシナフタレン、ビス(4-メトキシフェニル)エーテル、2, 2'-ビス(4-メトキシフェノキシ)ジエチルエーテル、1, 2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタン、1, 2-ビス(フェノキシメチル)ベンゼン、ナフチルエーテル誘導体、アントリルエーテル誘導体、脂肪族エーテルなどのエーテル化合物、アジピン酸ジフェニル、蔞酸ジ(4-メチルベンジル)エステル、蔞酸ジベンジル、蔞酸ジ(4-クロルベンジル)エステル、炭酸ジフェニル、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジベンジル、ベンゼンスルホン酸フェニルエステル、4-アセチルアセトフェノンなどのエステル化合物、m-ターフェニル、4-ベンジルビフェニル、4-アセチルビフェニル、4-アリルオキシビフェニルなどのビフェニル誘導体、ビス(4-アリルオキシフェニル)スルホン、アセト酢酸アニリド、4-メチルアセトアニリド、脂肪酸アニリド類など公知の熱可融性化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではなく、また必要に応じて単独、もしくは2種以上混合して使用することができる。

【0039】

また、熱可融性化合物の添加量は上記電子受容性化合物に対し質量比で0.3～2.0倍が好ましい範囲であり、さらに好ましい範囲は0.5～1.5倍である。本範囲の場合のみ熱応答性、発色画像の飽和濃度、ならびに地肌の白色度など基本特性も良好な感熱記録材料が得らる。0.3部未満の倍には、熱応答性の改良効果が不十分であることが多く、2.0を越える場合には飽和濃度、ならび

に地肌の白色度が低下する。

【0040】

その他、感熱記録層には、顔料として、ケイソウ土、タルク、カオリン、焼成カオリン、重質炭酸カルシウム、沈降炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、二酸化チタン、硫酸バリウム、硫酸亜鉛、非晶質シリカ、非晶質ケイ酸カルシウム、コロイダルシリカなどの無機顔料、メラミン樹脂フィラー、尿素-ホルマリン樹脂フィラー、ポリエチレンパウダー、ナイロンパウダーなどの有機顔料を使用することができる。

【0041】

その他の添加剤としては、加熱印字ヘッドの摩耗防止、またはスティッキング防止などの目的でステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなどの高級脂肪酸金属塩、パラフィン、酸化パラフィン、ポリエチレン、酸化ポリエチレン、ステアリン酸アミド、カスタードワックスなどのワックス類、また、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウムなどの分散剤、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系などの紫外線吸収剤、さらに界面活性剤、蛍光染料などを必要に応じて添加することができる。

【0042】

本発明の感熱記録材料を構成する感熱記録層にバインダーとして、通常の塗工で用いられる種々の水溶性高分子、または水分散性高分子を用いることができる。

【0043】

具体的には、デンプン類、ヒドロキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどのセルロース誘導体、ゼラチン、カゼインなどのプロテイン、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、アルギン酸ソーダ、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、アクリルアミド／アクリル酸エステル共重合体、アクリルアミド／アクリル酸エステル／メタクリル酸三元共重合体、ポリアクリル酸のアルカリ塩、ポリマレイン酸のアルカリ塩、スチレン／無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、エチレン／無

水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、イソブチレン／無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩などの水溶性バインダー、およびスチレン／ブタジエン共重合体、アクリロニトリル／ブタジエン共重合体、アクリル酸メチル／ブタジエン共重合体、アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン三元共重合体、ポリ酢酸ビニル、酢酸ビニル／アクリル酸エステル共重合体、エチレン／酢酸ビニル共重合体、ポリアクリル酸エステル、スチレン／アクリル酸エステル共重合体、ポリウレタンなどの水分散性バインダーなどが挙げられるが、これらに限定されるものではなく、また必要に応じて単独、もしくは2種以上混合して使用することができる。

【0044】

感熱記録層の塗工量は、通常染料前駆体の塗工量で $0.1 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ の範囲が適当であり、さらに好ましい範囲は $0.15 \sim 1.5 \text{ g/m}^2$ である。 0.1 g/m^2 未満である場合には、十分な発色濃度が得られず、また、 2.0 g/m^2 を超えて多くても、発色濃度向上が見られず、経済的に不利である。

【0045】

本発明の感熱記録材料は、必要に応じて支持体と感熱記録層の間に1種、あるいは数種の顔料、およびバインダーからなるアンダーコート層を1層以上設けることができる。本発明の感熱記録材料がアンダーコート層を設けたものである場合、そのアンダーコート層の塗工量は、 $1 \sim 30 \text{ g/m}^2$ の範囲が好ましく、 $3 \sim 20 \text{ g/m}^2$ の範囲がより好ましい。塗工量が過少である場合は、目的とする効果が不足する。また、過多である場合は、製品のカールが大きくなることが多い。

【0046】

アンダーコート層の顔料としては、一般的には焼成カオリンが用いられるが、それ以外にもケイソウ土、タルク、カオリン、重質炭酸カルシウム、沈降炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、二酸化チタン、硫酸バリウム、硫酸亜鉛、非晶質シリカ、非晶質ケイ酸カルシウム、コロイダルシリカなどの無機顔料、メラミン樹脂フィラー、尿素-ホルマリン樹脂フィラー、ポリエチレンパウダー、ナイロンパウダーなどの有機顔料を用いることが可能で、有機球状粒子、有機中空粒子なども用いることができる。

【0047】

アンダーコート層にはバインダーとして、通常の塗工で用いられる種々の水溶性高分子、または水分散性高分子を用いることができる。その具体例としては、感熱記録層に用いられるバインダーの具体例として記述したバインダーが挙げられる。バインダーは単独、もしくは2種以上混合して用いることができる。

【0048】

感熱記録層の塗工液は、支持体上に塗工されるが、支持体としては、紙が主として用いられる。紙の他に各種織布、不織布、合成樹脂フィルム、合成樹脂ラミネート紙、合成紙、金属箔、蒸着シート、あるいはこれらを貼り合わせなどで組み合わせた複合シートを任意に用いることができる。

【0049】

感熱記録層、保護層、またはアンダーコート層の形成方法は、特に限定されるものではなく、従来公知の技術に従って形成することができる。具体的な例としては、エアナイフ塗工、ロッドブレード塗工、バー塗工、ブレード塗工、グラビア塗工、カーテン塗工、Eバー塗工などの方法により塗工液を塗工し、乾燥により感熱記録層、保護層またはアンダーコート層を形成させることができる。

【0050】

また、平版、凸版、フレキソ、グラビア、スクリーン、ホットメルトなどの方式による各種印刷機などによって各層を形成しても良い。

【0051】

また、必要に応じて、アンダーコート層塗工後、感熱記録層塗工後、または保護層塗工後、スーパーカレンダー処理をし、画質を向上させることもできる。

【0052】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。なお、実施例において、%及び部はすべて質量基準であり、塗工量は絶乾塗工量である。

【0053】

<分散液の調整>

以下の方法により、分散液 A、B、C、D 及び分散液 1、2 を調製した。

【 0 0 5 4 】

(分散液 A)

3 - (N, N - ジブチルアミノ) - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン 2 0 0 g を 1 0 % ポリビニルアルコール水溶液 2 0 0 g、水 6 0 0 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 1 μ m になるまで粉碎した。

【 0 0 5 5 】

(分散液 B)

2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン 4 0 0 g を 1 0 % ポリビニルアルコール水溶液 4 0 0 g、水 2 0 0 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 1 μ m になるまで粉碎した。

【 0 0 5 6 】

(分散液 C)

2 - ベンジルオキシナフタレン 4 0 0 g を 1 0 % ポリビニルアルコール水溶液 4 0 0 g、水 2 0 0 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 1 μ m になるまで粉碎した。

【 0 0 5 7 】

(分散液 D)

炭酸カルシウム 2 0 0 g を 0. 5 % ポリアクリル酸ナトリウム塩水溶液 8 0 0 g に混合し、ホモミキサーで 1 0 分間分散した。

【 0 0 5 8 】

(分散液 1)

J I S - K - 5 1 0 1 によって測定した吸油量が 2 6 0 m l / 1 0 0 g のシリカ 1 0 0 g を 0. 5 % ポリアクリル酸ナトリウム塩水溶液 9 0 0 g に混合し、ホモミキサーで 1 0 分間分散した。

【 0 0 5 9 】

(分散液 2)

J I S - K - 5 1 0 1 によって測定した吸油量が 9 0 m l / 1 0 0 g の炭酸カルシウム 2 0 0 g を 0. 5 % ポリアクリル酸ナトリウム塩水溶液 8 0 0 g に混合

し、ホモミキサーで10分間分散した。

【0060】

実施例1

(A) 感熱塗工用紙の作製

下記の配合よりなる塗工液を、坪量 40 g/m^2 の上質紙に固形分塗工量として 9 g/m^2 になる様に塗工、乾燥して、感熱塗工用紙を作製した。

| | |
|------------------------|------|
| 焼成カオリン | 100部 |
| 50%スチレンブタジエン系ラテックス水分散液 | 24部 |
| 水 | 200部 |

【0061】

(B) 感熱記録層塗液の調製

A～Dの分散液を用い、各々の素材を下記に示す割合で混合し、十分攪拌して感熱記録層塗液を調製した。

| | |
|---------------|-----|
| 分散液A | 20部 |
| 分散液B | 15部 |
| 分散液C | 15部 |
| 分散液D | 25部 |
| 10%ポリビニルアルコール | 30部 |
| 水 | 30部 |

【0062】

(C) 保護層塗液の調製

各々の素材を下記に示す割合で混合し、十分攪拌して保護層塗液を調製した。

| | |
|----------------------|------|
| 20%コア-シェル型アクリルエマルジョン | 50部 |
| 分散液1 | 150部 |
| 40%ステアリン酸亜鉛水分散液 | 6部 |
| 水 | 250部 |

【0063】

感熱記録材料の作製

(A) で作製した感熱塗工用紙上に、(B) で調製した感熱記録層形成用塗工

液を染料前駆体塗工量が 0.3 g/m^2 となる様に塗工、乾燥後、(C)で調製した保護層塗液を感熱記録層上に塗工量 5 g/m^2 になるように塗工、乾燥、スーパーカレンダー処理し、感熱記録材料を作製した。

【0064】

実施例 2

保護層配合として以下の配合を用いた以外は、すべて実施例 1 と同様にして感熱記録材料を得た。

| | |
|----------------------|------|
| 20%コア-シェル型アクリルエマルジョン | 25部 |
| 分散液 2 | 75部 |
| 40%ステアリン酸亜鉛水分散液 | 6部 |
| 水 | 270部 |

【0065】

実施例 3

保護層配合として以下の配合を用いた以外は、すべて実施例 1 と同様にして感熱記録材料を得た。

| | |
|----------------------|------|
| 20%コア-シェル型アクリルエマルジョン | 25部 |
| 10%完全ケン化ポリビニルアルコール | 50部 |
| 分散液 2 | 50部 |
| 40%ステアリン酸亜鉛水分散液 | 6部 |
| 水 | 240部 |

【0066】

比較例 1

保護層配合として以下の配合を用いた以外は、すべて実施例 1 と同様にして感熱記録材料を得た。

| | |
|-----------------|------|
| 15%ポリアクリルアミド系樹脂 | 67部 |
| 分散液 2 | 25部 |
| 40%ステアリン酸亜鉛水分散液 | 6部 |
| 水 | 190部 |

【0067】

比較例 2

保護層配合として以下の配合を用いた以外は、すべて実施例 1 と同様にして感熱記録材料を得た。

| | |
|----------------------|------|
| 20%コア-シェル型アクリルエマルジョン | 25部 |
| 10%完全ケン化ポリビニルアルコール | 50部 |
| 分散液 2 | 25部 |
| 40%ステアリン酸亜鉛水分散液 | 6部 |
| 水 | 185部 |

【0068】

比較例 3

保護層配合として以下の配合を用いた以外は、すべて実施例 1 と同様にして感熱記録材料を得た。

| | |
|----------------------|------|
| 20%コア-シェル型アクリルエマルジョン | 50部 |
| 分散液 1 | 50部 |
| 40%ステアリン酸亜鉛水分散液 | 6部 |
| 水 | 185部 |

【0069】

比較例 4

保護層配合として以下の配合を用いた以外は、すべて実施例 1 と同様にして感熱記録材料を得た。

| | |
|-----------------|------|
| 15%ポリアクリルアミド系樹脂 | 67部 |
| 分散液 1 | 10部 |
| 40%ステアリン酸亜鉛水分散液 | 6部 |
| 水 | 210部 |

【0070】

以上の実施例 1～3、比較例 1～4 で作製した感熱記録材料を下記の試験に供した。結果を表 1 に示す。

【0071】

[ブリストー法による水の転移量の測定]

23℃、50%RH雰囲気下で、東洋精機製作所製ブリストーテスターにて、30μlの0.1%kayafect red B（日本化薬製直接染料）水溶液を注入した0.5mmスリット幅のヘッドボックスを使用し、保護層表面の接触時間150msにおける水の転移量を測定した。

【0072】

〔接触角の測定〕

23℃、50%RH雰囲気下で、協和界面科学製FACE自動接触角形CA-Z型にて、蒸留水滴を保護層表面に滴下して1秒後の接触角を測定した。

【0073】

〔中心面平均粗さ（S Ra）の測定〕

触針式3次元表面粗さ計として、小坂研究所（株）製SE-3AK型機およびSPA-11型機を用い、カットオフ値0.8mm、 $W_x = 20\text{mm}$ 、 $W_y = 8\text{mm}$ 、従って $S_a = 160\text{mm}^2$ の条件で求めた。なお、X軸方向のデータ処理としてはサンプリングを500点行い、Y軸方向の走査としては、17線以上行った。（単位：μm）

【0074】

〔オフセット印刷適性〕

明製作所製RI試験機にてオフセット印刷適性を評価した。感熱記録材料の表面に水を薄く付けた後、インキにトランスG藍ノーマル（大日本インキ化学工業製）を0.4cc用いて印刷し、インキの着く状態を目視で判断した。目視によるインキ着き状態の評価は、以下の指標によった。

- 1：インキ着きが非常に良好で、オフセット印刷適性に優れる。
- 2：インキ着きが良好で、オフセット印刷適性が良好。
- 3：インキ着きが良く、オフセット印刷を行うのに実用上問題ない。
- 4：インキ着きが悪く、オフセット印刷を行うのに実用上問題がある。
- 5：殆どインキが着かず、オフセット印刷が実用上不可である。

【0075】

【表 1】

| | ブリストー法 による水の転 移量 (ml/m ²) | 接触角 (°) | 中心面平均 粗さ (S R a) (μm) | 顔料の 吸油量 (ml / 100g) | オフセット 印刷適性 |
|-------|--|---------|--------------------------------|---------------------------|---------------|
| 実施例 1 | 8.4 | 72.2 | 0.72 | 260 | 1 |
| 実施例 2 | 7.1 | 62.3 | 0.61 | 90 | 2 |
| 実施例 3 | 9.1 | 75.6 | 0.58 | 90 | 3 |
| 比較例 1 | 2.8 | 47.6 | 0.51 | 90 | 5 |
| 比較例 2 | 2.8 | 58.9 | 0.61 | 90 | 4 |
| 比較例 3 | 2.4 | 54.3 | 0.66 | 260 | 4 |
| 比較例 4 | 2.0 | 45.0 | 0.49 | 260 | 5 |

【0076】

表 1 より明らかなごとく、実施例 1～3 と比較例 1～4 の比較により、熱により発色する感熱記録層、保護層を順次設けた感熱記録材料において、該保護層表面のブリストー法（J. TAPPI 紙パルプ試験方法 NO. 51-87）による接触時間 150ms における水の転移量を 3ml/m²以上とし、かつ該保護層表面と水との接触角を 60 度以上とすることによってオフセット印刷適性が良好となる効果があることが分かる。

【0077】

また実施例 2 と 3 との比較により、該保護層表面の触針式 3 次元表面粗さ計を用いて測定されるカットオフ値 0.8mm での塗工方向の中心面平均粗さ（S R a）が 0.6μm 以上とすることでオフセット印刷適性が良好となり、更に実施例 1 と 2 の比較により、該保護層中に J I S-K-5101 によって測定した吸油量が 200ml/100g 以上の顔料成分を含有させることによってオフセット印刷適性がより良好となる効果があることが分かる。

【0078】

【発明の効果】

支持体上に熱により発色する感熱記録層、保護層を順次設けた感熱記録材料において、該保護層表面のプリストー法（J. T A P P I 紙パルプ試験方法 N O . 5 1 - 8 7）による接触時間 1 5 0 m s における水の転移量を $3 \text{ ml} / \text{m}^2$ 以上とし、かつ該保護層表面と水との初期接触角が 6 0 度以上とすると、それに加えて該保護層表面の触針式 3 次元表面粗さ計を用いて測定されるカットオフ値 0 . 8 m m の塗工方向の中心面平均粗さ（S R a）を 0 . 6 μm 以上とすると一層、それに更に加えて該保護層中に J I S - K - 5 1 0 1 によって測定した吸油量が $2 0 0 \text{ ml} / 1 0 0 \text{ g}$ 以上の顔料成分を含有すると特に、オフセット印刷適性に優れる保護層を備えた感熱記録材料を得ることが可能になる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 オフセット印刷適性に優れる保護層を備えた感熱記録材料を提供する。

【解決手段】 支持体上に熱により発色する感熱記録層、保護層を順次設けた感熱記録材料において、該保護層表面のブリストー法（J. TAPPI 紙パルプ試験方法NO. 51-87）による接触時間150msにおける水の転移量を3ml/m²以上とし、かつ該保護層表面と水との初期接触角が60度以上とする。

【選択図】 無し。

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005980]

| | |
|----------|-------------------|
| 1. 変更年月日 | 2000年11月 2日 |
| [変更理由] | 住所変更 |
| 住 所 | 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号 |
| 氏 名 | 三菱製紙株式会社 |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.